

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034819

(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.Cl. C08F 10/02

(21)Application number : 06-280908

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 15.11.1994

(72)Inventor : SUGA SADANORI
UEHARA YUMITO
ENOKIDO NOBUO
ISOBE EIJI
ISHIHAMA YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 06103817 Priority date : 18.05.1994 Priority country : JP

(54) ETHYLENE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ethylene polymer showing improved melt tension and heat stability in spite of its narrow molecular weight distribution.

CONSTITUTION: This polymer is an ethylene homopolymer or a copolymer of ethylene with 3-20 C α -olefin (hereinbelow simply referred to as a polymer) satisfying the following requirements: (a) the melt index (MI) at 190° C under a load of 2.16 kg is in the range of 0.001-100g/10min, (b) the density is 0.860-0.975, (c) $\log MT > -0.46$ $\log MI + 0.5$ (wherein MT is the melt tension at 190° C), (d) Mw/Mn is in the range of 2-4 when determined by GPC, and (e) the ratio of the number of the terminal vinyl groups to that of the terminal vinylidene groups is 10 or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3429088

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the melt index (MI) in 2.16kg load [in / it is an ethylene homopolymer or the copolymer (a polymer is called hereafter) of ethylene and the alpha olefin of carbon numbers 30-20, and / (a)190 degree C] — the range of 0.001 thru/or 10 100g / minutes — it is — the (b) consistency — 0.860 - 0.975 g/cm³ it is — the melting tension (MT) in (c)190 degree C, and the relation of MI — formula [several 1] The ethylene system polymer characterized by the ratio (vinyl/vinylidene being called hereafter) of the number of the vinyl groups and vinylidene radicals which $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$ are filled, and Mw/Mn measured by (d) GPC is in the range of 2 thru/or 4, and exist in the molecule end of the (e) polymer being 11 or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Although the molecular weight distribution of this invention is narrow, it relates to the ethylene system polymer which was excellent in melting tension, and was excellent in the thermal stability at the time of fabrication since there was little end vinyl association of a polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, are lightweight, and excellent in economical efficiency and excellent in the melting moldability, by melting shaping of extrusion molding, blow molding, injection molding, etc., they are fabricated easily and used widely. However, although the ethylene system polymer, especially the ethylene system polymer which carried out the polymerization according to the Ziegler type polymerization catalyst are excellent in the melting moldability among these polyolefines, melting tension and melting elasticity run short especially in the field of blow molding, there is a fault, like as a result, the phenomenon of drawdown tends to happen at the time of shaping, and those improvements are demanded strongly. Conventionally, the attempt which is going to improve the physical properties which polyolefine requires is proposed. For example, the approach of attaining the purpose, or the approach of polyolefine being made constructing a bridge partially and attaining the same purpose is tried by improving the catalyst and polymerization formula at the time of manufacture of polyolefine, and extending the molecular weight distribution.

[0003] By on the other hand using the catalyst system which makes a metallocene compound and aluminoxane indispensable in recent years, although molecular weight distribution are narrow, the proposal that melting tension is improved is indicated by JP,4-213306,A etc. Moreover, the same phenomenon is indicated also in the ethylene system polymer manufactured according to a restricted geometry addition catalyst (JP,3-163088,A), and existence of long-chain branching is suggested. The ethylene system polymer whose molecule end is a vinyl group generates generation of this long-chain branching at the time of a polymerization, and the device in which this carries out a polymerization again as a macro monomer is proposed (Metcon'93 Proceedings, 111 pages). However, since this ethylene system polymer has many contents of an end vinyl group, it has the trouble of being inferior to the thermal stability at the time of fabrication. The end vinyl group and end vinylidene radical in this invention have the following structures here.

[0004]

[Formula 1]



( : 重合体鎖、Rは炭素数1以上の炭化水素基
であり重合体鎖であってもよい。)

[0005] This invention is to offer the ethylene system polymer which was made in view of the above-mentioned trouble, was excellent in melting tension although molecular weight distribution were narrow, and was excellent in the thermal stability at the time of fabrication.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached header this invention in the ethylene system polymer which excelled [molecular weight distribution] in melting tension narrowly, and was excellent also in the thermal stability at the time of fabrication, as a result of examining the content of an end vinyl group wholeheartedly. That is, this invention relates to the ethylene system polymer characterized by satisfying the monograph affair of following (a) - (e).

[0007] (a) the melt index (MI) in 2.16kg load in 190 degree C — the range of 0.001 thru/or 10 100g / minutes — it is — the (b) consistency — 0.860 - 0.975 g/cm³ it is — the melting tension (MT) in (c)190 degree C, and the relation of MI — formula [0008]

[Equation 2] $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$ [0009] It consists in the ethylene system polymer characterized by the ratio of the number of the vinyl groups and vinylidene radicals which it *****, and Mw/Mn measured by (d) GPC is in the range of 2 thru/or 4, and exist in the molecule end of the (e) polymer being 11 or less. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0010] the ethylene system polymer manufactured by this invention — an ethylene homopolymer or ethylene, a carbon number 3, or 20 — it is a random copolymer with the alpha olefin of 4 thru/or 20 preferably. As a carbon number 3 thru/or an alpha olefin of 20, a propylene, butene-1, a pentene -1, the 3-methylbutene -1, a hexene -1, 4-methyl pentene -1, 3-methyl pentene -1, octene -1, decene -1, tetra-decene -1, hexa decene -1, octadecene -1, ray KOKEN -1, etc. are used. Furthermore, vinyl compounds, such as a vinyl cyclohexane or styrene, and its derivative, can also be used. Moreover, you may be small quantity, for example, the 3 yuan random copolymer contained 5 or less % of the weight preferably 10 or less % of the weight, about disconjugate polyene, such as 1, 5-hexadiene, 1, and 7-OKUTA diene, if needed. thus, the melt index (MI) of the obtained ethylene system polymer — 0.001 thru/or 100g/ — it is the range of 0.005 thru/or 10 70g / minutes preferably for 10 minutes. If MI is lower than 0.001g / 10 minutes, the fluidity at the time of melting will be inadequate, and the surface surface deterioration of mold goods will be caused. On the other hand, if MI exceeds 100g / 10 minutes, the reinforcement of mold goods will fall. In addition, MI is ASTM. Based on D1238, it measured by 190 degrees C and 2.16kg load.

[0011] next, the consistency of this polymer — 0.860 thru/or 0.975 g/cm³ — desirable — 0.870 thru/or 0.970 g/cm³ it is . This consistency heat-treated the strand obtained at the time of melt index measurement at 100 degrees C for 1 hour, and after cooling radiationally at a room temperature further for 1 hour, it measured it with the density gradient tube method. Furthermore, the melting tension (MT) and MI of an ethylene system polymer of this invention fill the relation of a degree type.

[0012]

[Equation 3] $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$ [0013] When it uses for blow molding when MT is low for example, drawdown occurs, the thickness of mold goods is uneven, or it blows and the problem of bush **** arises. Moreover, when fabricating a tubular blown film at high speed, a bubble is torn to pieces or there is a problem that a shake arises. In addition, measurement of MT used the melt tension circuit tester by Inn Tesco, is 190 degrees C in diameter of nozzle 2.095mmphi, 8mm of nozzle length, 90 degrees of fluid inlet angles, and temperature, and was performed on part [for /], and 10m part [for /] and air gap in extrusion rate taking over rate of 0.716 cc 40cm conditions. In addition, on the occasion of measurement of MI and MT which were mentioned above, 0.1 weight section combination of the 2 and 6-G t-butyl PARAKU resol was carried out beforehand at the ethylene system polymer.

[0014] moreover, Mw/Mn which measured the molecular weight distribution of the ethylene system polymer of this invention by GPC — 2 thru/or 4 — it is 2.5 thru/or 4 preferably. In addition, measurement of GPC used the equipment of 150C molds made from Millipore, used alt.dichlorobenzene for the solvent, and measured it at 135 degrees C. Next, a number of a vinyl group and a vinylidene radical of ratios (vinyl/vinylidene) which exist in the molecule end of this ethylene system polymer are 11 or less, and are eight or less preferably. If there are many contents of an end vinyl group, bridge formation and cutting of a polymer principal chain will become easy to take place at the time of hot forming, and the problem of coloring by the aggravation of workability by fluid fall, YAKE, etc. will arise. The quantum of a vinyl group and a vinylidene radical produces a press film, and 910cm⁻¹ and a vinylidene radical are computed for a vinyl group from a degree type from the absorbance of the peak of 887cm⁻¹ using the equipment of A[by Jasco Corp.]-202 mold in an infrared absorption spectrum (IR).

[0015]

[Equation 4]

$$\text{ビニル基 (ケ/1000個の炭素)} = 0.98 \times \frac{\Delta A_{910}}{t}$$

$$\text{ビニリデン基 (ケ/1000個の炭素)} = 0.91 \times \frac{\Delta A_{887}}{t}$$

[0016] Here, deltaA is an absorbance and t is film thickness (mm). the melt index (MI) in 2.16kg load [in / in the ethylene system polymer of this invention, a more desirable thing is an ethylene homopolymer or the random copolymer of ethylene and the alpha olefin of carbon numbers 4-20, and / (a)190 degree C] — the range of 0.001 thru/or 10 100g / minutes — it is — the (b) consistency — 0.860 - 0.975 g/cm³ it is — the melting tension (MT) in (c)190 degree C, and the relation of MI — formula [0017]

[Equation 5] $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$ [0018] It is the ethylene system polymer characterized by the ratio (vinyl/vinylidene being called hereafter) of the number of the vinyl groups and vinylidene radicals which it *****, and Mw/Mn measured by (d) GPC is in the range of 2.5 thru/or 4, and exist in the molecule end of the (e) polymer being eight or less.

[0019] The ethylene system polymer in this invention can be preferably manufactured by contacting the catalyst and said olefin of the specification containing a contact product with a transition-metals compound [A] which is mentioned later, an organoaluminium compound [B] and clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified

compound [C], and carrying out a polymerization. Hereafter, the catalyst is explained. The metallocene system transition-metals compound expressed with the following general formula [1] or [2] as a transition-metals compound [A] is mentioned preferably.

[0020]

[Formula 2]

(Cp R1 a H5-a) p q MR(Cp R2 b H5-b)3 r — [1]

[(Cp R1 a H5-a) p q MR(Cp R2 b H5-b)3 rLm] n+ [R4]

— [2]

[0021] The derivative of a here and (Cp R1 a H5-a) (Cp R2 b H5-b) cyclopentadienyl (Cp) radical is shown. [1] — the inside R1 of [2] types, and R2 the hydrocarbon group by which carbon numbers 1-20 may be permuted, a halo permutation hydrocarbon group, a silicon content hydrocarbon group, the Lynn content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, and an oxygen content hydrocarbon group — it is — each — even if the same, you may differ.

[0022] Specifically A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, An isobutyl radical, t-butyl, a pentyl radical, an isopentyl radical, a hexyl group, Alkyl groups, such as a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, and a decyl group, a phenyl group, Aryl groups, such as p-tolyl group, o-tolyl group, and m-tolyl group, a fluoro methyl group, A fluoro ethyl group, a fluoro phenyl group, a chloro methyl group, a chloro ethyl group, A chlorophenyl radical, a bromomethyl radical, a BUROMO ethyl group, a BUROMO phenyl group, Halo permutation hydrocarbon groups, such as an iodine methyl group, an iodine ethyl group, and an iodine phenyl group, Silicon content hydrocarbon groups, such as a trimethylsilyl radical, a triethyl silyl radical, and a triphenyl silyl radical, A methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, an isopropoxy group, a butoxy radical, Aryloxy groups, such as alkoxy groups, such as an iso butoxy radical and a t-butoxy radical, phenoxy, a methylphenoxy radical, a pentamethyl phenoxy group, p-tolyloxy radical, m-tolyloxy radical, and o-tolyloxy radical, etc. are raised. They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, t-butyl, a trimethylsilyl radical, a methoxy group, a phenoxy group, etc. preferably [among these].

[0023] Moreover, R1 R2 It may join together mutually and a bridge formation radical may be fabricated. Specifically A methylene group, an alkylene group like ethylene, an ethylidene radical, A propylidene radical, an isopropylidene radical, a phenylmethylidene radical, a diphenyl methylidyne radical, ** — an alkylidene radical [like], a dimethyl silylene radical, and a diethyl silylene radical — A dipropyl silylene radical, a diisopropyl silylene radical, a diphenyl silylene radical, A methylethyl silylene radical, a methylphenyl silylene radical, a methyl isopropyl silylene radical, A silicon content bridge formation radical like a methyl-t-butyl silylene radical, a dimethylgermirene radical, A diethyl germirene group, a dipropyl germirene group, a diisopropyl germirene group, Phosphinyl radicals, such as amino groups, such as a germanium content bridge formation radical like a diphenyl germirene group, a methylethyl germirene group, a methylphenyl germirene group, a methyl isopropyl germirene group, and a methyl-t-butyl germirene group, etc. are raised.

[0024] Furthermore, R1 which has more than one Comrades or R2 It may join together mutually by comrades and a ring may be formed. An indenyl group, a tetrahydro indenyl group, a fluorenyl group, an octahydro fluorenyl group, etc. may be raised preferably, and, specifically, these may be permuted. R3 The hydrocarbon group by which carbon numbers 1-20 may be permuted, hydrogen, a halogen, A silicon content hydrocarbon group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amide group, Or a thio alkoxy group, S(O) s R5, OR5, and NR5 t, It is SiR5 and P(O) u R53, and s is 0, 1, 2, or 3. t is 0, 1, 2, or 3, u is 0, 1, 2, or 3, and it is R5. The same or the carbon number which may have the hydrogen which may differ, the halogen, the silicon content hydrocarbon group, and the halogen is the hydrocarbon group of 1 thru/or 20.

[0025] Specifically A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, An isobutyl radical, t-butyl, a pentyl radical, an isopentyl radical, a hexyl group, Alkyl groups, such as a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, and a decyl group, a phenyl group, Aryl groups, such as p-tolyl group, o-tolyl group, and m-tolyl group, a fluoro methyl group, A fluoro ethyl group, a fluoro phenyl group, a chloro methyl group, a chloro ethyl group, A chlorophenyl radical, a bromomethyl radical, a BUROMO ethyl group, a BUROMO phenyl group, Halo permutation hydrocarbon groups, such as an iodine methyl group, an iodine ethyl group, and an iodine phenyl group, Halogens, such as a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine, a trimethylsilyl radical, a triethyl silyl radical, Silicon content hydrocarbon groups, such as a triphenyl silyl radical, a methoxy group, an ethoxy radical, Alkoxy groups, such as a propoxy group, an isopropoxy group, a butoxy radical, an iso butoxy radical, and a t-butoxy radical, Phenoxy, methylphenoxy, a pentamethyl phenoxy group, p-tolyloxy radical, Aryloxy groups, such as m-tolyloxy radical and o-tolyloxy radical, a dimethyl amide group, A diethyl amide group, a dipropyl amide group, a diisopropyl amide group, Amide groups, such as an ethyl-t-butyl amide group and a screw (trimethylsilyl) amide group, Thio alkoxy groups, such as a methylthio alkoxy group, an ethyl thio alkoxy group, a propyl thio alkoxy group, a butyl thio alkoxy group, t-butyl thio alkoxy group, and a phenylthio alkoxy group, are raised. Halogens, such as hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, a phenyl group, and chlorine, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, an isopropoxy group, a dimethyl amide group, and a methylthio alkoxy group are raised preferably among these, and hydrogen, a methyl group, and especially chlorine are desirable.

[0026] Moreover, R3 R1 Or R2 You may combine with Cp. Or as an example of such a ligand CpH2 n O(CH2)– (1<=n<=5), CpMe4 n O(CH2)– (1<=n<=5), CpH4 N(t-Bu (Me2 Si))–, CpMe4 N(t-Bu (Me2 Si))–, etc. are raised (in Cp, a cyclopentadienyl group and Me show methyl and Bu shows butyl). Furthermore, R3 It may join mutually together and bidentate ligand may be formed. As such an example of R3, –OCH2 O–, –OCH2 CH2 O–, –O(o-C six H4) O–,

etc. are raised.

[0027] M is the atom of a periodic-table the 3rd, 4, 5, and 6 group, and, specifically, a scandium, IDORUMU, a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, samarium, europium, a gadolinium, a terbium, a dysprosium, a holmium, an erbium, a thulium, an ytterbium, a lutetium, an actinium, thorium, a protactinium, uranium, titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, chromium, molybdenum and tungsten be raised. Four groups' titanium, a zirconium, and a hafnium are used preferably among these. Moreover, these may be mixed and used.

[0028] Electrically, L can show a neutrality ligand with the number, m can usually show the integer of 0-4, and diethylether, a tetrahydrofuran, ether like dioxane, the nitril like an acetonitrile, the amides like dimethylformamide, the phosphines like a trimethyl phosphine, and amines like a trimethylamine can specifically be raised. They are a tetrahydrofuran, a trimethyl phosphine, and a trimethylamine preferably.

[0029] [R4] is one piece or two anions or more which neutralize a cation, and, specifically, can raise tetraphenyl borate, tetrapod (p-tolyl) borate, KARUBA dodeca borate, dicarba undecaborate, tetrakis (pentafluorophenyl) borate, tetrafluoroborate, hexafluoro phosphate, etc. Preferably, they are tetraphenyl borate, tetrapod (p-tolyl) borate, tetrafluoroborate, and hexafluoro phosphate. a and b are the integers of 0-5. Moreover, p, q, and r are the zero or the positive integers with which $p+q+r=V$ is filled when the valence of M is set to V and a metallocene system transition-metals compound is a formula [1], respectively, and when a metallocene system transition-metals compound is a formula [2], they are a positive integer with which $p+q+r=V-n$ is filled. Usually, p and q are the integers of 0-3, and are 0 or 1 preferably. r is 1 or 2 preferably for the integer of 0-3.

[0030] An above-mentioned metallocene system transition-metals compound specifically If a zirconium is taken for an example, as a thing equivalent to a formula [1] Screw (cyclopentadienyl) zirconium dichloride, screw (cyclopentadienyl) zirconium dimethyl, Screw (cyclopentadienyl) zirconium dihydride, screw (methylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Screw (pentamethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Screw (pentamethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, They are isopropylidene (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride, ethylene-screw (indenyl) zirconium dichloride, dimethylsilyl-screw (indenyl) zirconium dichloride, etc.

[0031] moreover, as a thing equivalent to a general formula [2] A screw (cyclopentadienyl) zirconium (chloride) (tetraphenyl borate) tetrahydrofuran complex, An isopropylidene (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium (chloride) (tetraphenyl borate) tetrahydrofuran complex, They are an ethylene-screw (indenyl) zirconium (chloride) (tetraphenyl borate) tetrahydrofuran complex, a dimethylsilyl-screw (indenyl) zirconium (chloride) (tetraphenyl borate) tetrahydrofuran complex, etc. Moreover, the same compound as the above is mentioned about other 3rd, 4, 5, and 6 group metallic compounds, such as a titanium compound and a hafnium compound. Furthermore, the mixture of these compounds may be used.

[0032] As an organoaluminium compound [B], a well-known organoaluminium compound, for example, trialkylaluminium, and dialkyl aluminum mono-halogenide, an alkylaluminum dihalogen ghost, etc. can usually be used. It is trialkylaluminium preferably. The catalyst used for manufacturing the ethylene system polymer of this invention is prepared using clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound [C]. Here, clay is usually constituted considering a clay mineral as a principal component. Moreover, the field constituted by ionic bond etc. is the compound which takes the crystal structure piled up in parallel by the weak coupling force mutually, and an ion-exchange nature stratified compound says what has the exchangeable ion to contain. A great portion of clay is an ion-exchange nature stratified compound. Moreover, these clay, a clay mineral, and an ion-exchange nature stratified compound may be not only a natural thing but artificial composites.

[0033] As an example of clay and a clay mineral, allophane groups, such as an allophane, dickite, Kaolin groups, such as nacrite, a kaolinite, and anoxite, metahalloysite, Serpentine groups, such as halloysite groups, such as halloysite, a chrysotile, lizardite, and antigorite, A montmorillonite, a ZAUKO night, beidellite, nontronite, Vermiculite minerals, such as smectites, such as saponite and hectorite, and a vermiculite, Mica minerals, such as an illite, a sericite, and glauconite, attapulgite, sepiolite, a palygorskite, a bentonite, kibushi clay, gairome clay, a HISHINGERU stone, pyrophyllite, a chlorite group, etc. are mentioned. These may form the mixolimnion. Among the examples of a component, preferably [B] Dickite, nacrite, a kaolinite, Halloysite groups, such as kaolin groups, such as anoxite, metahalloysite, and halloysite, Serpentine groups, such as a chrysotile, lizardite, and antigorite, a montmorillonite, Smectites, such as a ZAUKO night, beidellite, nontronite, saponite, and hectorite, Mica minerals, such as vermiculite minerals, such as a vermiculite, an illite, a sericite, and glauconite, are raised, and smectites, such as a montmorillonite, a ZAUKO night, beidellite, nontronite, saponite, and hectorite, are raised especially preferably.

[0034] An ion-exchange nature stratified compound is a roppo maximum dense packing mold, an antimony type, and CdCl₂. A mold and CdI₂ The ionic crystal nature compound which has the crystal structure of the shape of a layer, such as a mold, can be illustrated. As an example of an ion-exchange nature stratified compound, alpha-Zr (HAsO₄)₂ and H₂O, Alpha-Zr (KPO₄)₂ and [alpha-Zr (HPO₄)₂ and] 3H₂ O, Alpha-Ti (HAsO₄)₂ and alpha-Ti (HPO₄)₂ and H₂ O, The crystalline acid salt of polyvalent metal, such as gamma-Ti (NH₄PO₄)₂ and alpha-Sn (HPO₄)₂ and H₂ O, gamma-Zr (HPO₄)₂, gamma-Ti (HPO₄)₂, and H₂ O, is raised. Moreover, as for clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound, it is also desirable to perform a chemical treatment.

[0035] The transition-metals compound [A] mentioned above, an organoaluminium compound [B] and clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound is contacted, and it considers as a catalyst. Although especially the contact approach is not limited, it can be made to contact in order of the following contact.

**[A] Add the [C] component after contacting a component and the [B] component.

**[A] Add the [B] component after contacting a component and the [C] component.

**[B] Add the [A] component after contacting a component and the [C] component.

[0036] On the occasion of contact of catalyst each component, the solid-state of inorganic oxides, such as polymers, such as polyethylene and polypropylene, a silica, and an alumina, may be made live together or contacted after contact. Contact may be performed in inert hydrocarbon solvents, such as a pentane, a hexane, a heptane, toluene, and a xylene, among inert gas, such as nitrogen. As for contact temperature, it is desirable to carry out between the boiling points of -20 degrees C - a solvent, and to carry out between the boiling points of a solvent from a room temperature especially.

[0037] The component per 1g [A] of [C] components is 0.001 - 1mmol preferably 0.0001 to 10 mmol, and the [B] component of the amount of catalyst each component used is 0.1 - 100mmol preferably 0.01 to 10000 mmol. moreover, the atomic ratio of the transition metals in the [A] component, and the aluminum in the [B] component -- 1:0.01-1 million -- it is 1:0.1-100000 preferably. Thus, the acquired catalyst may be used, after using, without washing and washing. Moreover, you may newly use combining the [B] component if needed. In this case, the amount of the [B] component used is chosen so that it may be set to 1:0-10000 by the atomic ratio of the aluminum in the [B] component to the transition metals in the [A] component.

[0038] Next, a usual others and solution polymerization method or a usual vapor-phase-polymerization method can also be used for the method of carrying out the polymerization of the olefin and manufacturing an ethylene system polymer. [method / slurry polymerization] Moreover, a continuation polymerization and a batch process polymerization can also perform. As a solvent in the case of a slurry polymerization, butane, a pentane, a hexane, a heptane, toluene, a cyclohexane, a liquefaction alpha olefin, etc. are used. Although polymerization temperature is - 50 degrees C - 250 degrees C and especially a limit does not have a pressure, they are ordinary pressure - 2000kg/cm2 of abbreviation preferably. It is the range. Moreover, hydrogen etc. may be made to exist as a molecular weight modifier in a polymerization system.

[0039]

[Example] Next, although an example explains this invention still more concretely, this invention does not receive constraint according to these examples, unless it deviates from the summary. In addition, in the example, extent of the thermal stability of an ethylene system polymer was judged by carrying out visual observation of gel generating of a film and coloring which were produced as follows. To the polymer powder obtained by the polymerization, IRUGA NOx 1076 (Ciba-Geigy make) was added 0.1% of the weight, calcium stearate was added for IRUGAFOSU PEPQ 0.1% of the weight 0.07% of the weight as an additive, and it kneaded at 190 degrees C using the single screw extruder with a bore of 20mm. Subsequently, what generating of gel and coloring are regarded as took as x by having carried out visual observation of the film with a thickness of 0.5mm which carried out press forming at 190 degrees C, and what is not seen was taken as O.

[0040] (Example 1)

(1) The vibration ball mill ground montmorillonite 50g of chemical treatment marketing of a clay mineral, it was made to distribute in 350ml of 3% of hydrochloric-acid water solutions, and agitated at 90 degrees C for 2 hours, and it dried, after washing by desalted water.

[0041] (2) 47ml of montmorillonites which carried out the chemical treatment to 4 opening flask of 500ml of composition of a catalyst component by (1) was put in, they carried out the temperature up for 9.98g and toluene to 70 degrees C, and 15.4ml (3.74 mmol/ml) of toluene solutions of triethylaluminum was dropped and added in 20 minutes. Churning was continued at 70 degrees C after that for 1 hour. The solid-state component which extracted the supernatant and remained into the flask was washed with toluene. After adding toluene to this and considering as a slurry, 23.6ml (33.8micro mol/(ml)) of toluene solutions of screw (cyclopentadienyl) zirconium dichloride was added, and it agitated at the room temperature for 1 hour. Besides it became clear, liquid was extracted and the solid-state component which remained was washed with toluene.

[0042] (3) 1l. of normal hexanes, triethylaluminum 0.15mmol, and 70.0mg of catalyst components obtained by (2) were taught into the 2l. autoclave of ethylene polymerizations. After carrying out the temperature up of this autoclave to 90 degrees C, ethylene is introduced, and it is total pressure 10 kg-f/cm2 It maintained, churning was continued and the polymerization was performed for 3 hours. The polymerization was stopped by adding ethanol 10ml. The obtained ethylene polymer was 102g. MI of this polymer was [0.967 g/cm3 and MT of the consistency] 45g for 0.13g / 10 minutes. Moreover, Mw/Mn was 2.5 and was vinyl / vinylidene =6.7. The result of having produced the press film of this polymer and having performed visual observation was O.

[0043] (Example 2)

(1) Normal hexane 740ml, triethylaluminum 0.15mmol, and 80.0mg of catalyst components obtained by (2) of an example 1 were taught into the 2l. autoclave of ethylene-butene copolymerization. After adding 1-butene 160ml to this autoclave and carrying out a temperature up to 70 degrees C, ethylene is introduced, and it is total pressure 25.5 kg-f/cm2 It maintained, churning was continued and the polymerization was performed for 1 hour. The polymerization was stopped by adding ethanol 10ml. The obtained ethylene-butene copolymer was 147g. MI of this polymer was [0.921 g/cm3 and MT of the consistency] 6.2g for 0.56g / 10 minutes. Moreover, Mw/Mn was 2.8 and was vinyl / vinylidene =2.1. The result of having performed visual observation of the press film of this polymer was O.

[0044] (Example 3)

(1) 47ml of montmorillonites which carried out the chemical treatment to 4 opening flask of 500ml of composition of a catalyst component in the example (1) was put in, they carried out the temperature up for 9.98g and toluene to 70 degrees C, and 15.4ml (3.74 mmol/ml) of toluene solutions of triethylaluminum was dropped and added in 20 minutes. Churning was continued at 70 degrees C after that for 1 hour. The solid-state component which extracted the

supernatant and remained into the flask was washed with toluene. After adding toluene to this and considering as a slurry, 25.0ml (14.4micro mol/(ml)) of toluene solutions of ethylene-screw (indenyl) zirconium dichloride was added, and it agitated at the room temperature for 1 hour. Besides it became clear, liquid was extracted and the solid-state component which remained was washed with toluene.

[0045] (2) It taught into the 2l. autoclave of ethylene-butene copolymerization normal hexane 970ml, triethylaluminum 0.15ml, and 40.0mg of catalyst components obtained by (1). After adding 1-butene 30ml to this autoclave and carrying out a temperature up to 60 degrees C, ethylene is introduced, and it is total pressure 25 kg-f/cm² It maintained, churning was continued and the polymerization was performed for 1 hour. The obtained ethylene-butene copolymer was 128g. MI of this polymer was [0.932 g/cm³ and MT of the consistency] 5.9g for 1.5g / 10 minutes. Moreover, Mw/Mn was 2.9 and was vinyl / vinylidene =0.27. The result of having performed visual observation of the press film of this polymer was O.

[0046] (Example 1 of a comparison)

(1) Ethylene-screw (indenyl) zirconium dichloride of 3.0micro of composition mol of a catalyst was dissolved in 15ml toluene at the room temperature, and preliminary contact of the methyl aluminoxane (molecular weight 1232; Tosoh Akzo make) was carried out for 30 minutes at the toluene solution and room temperature of 3mmol(s) by aluminum atom conversion under nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0047] (2) 1l. of normal hexanes and the catalyst whole quantity prepared by (1) were taught into the 2l. autoclave of polymerizations of ethylene. After carrying out the temperature up of this autoclave to 90 degrees C, ethylene is introduced, and it is total pressure 5 kg-f/cm² It maintained, churning was continued and the polymerization was performed for 2 hours. The polymerization was stopped by adding ethanol 10ml. The obtained ethylene polymer was 142g. MI of this polymer did not satisfy with 4.0g for 0.10g / 10 minutes, and, as for the consistency, 0.962 g/cm³ and MT did not satisfy the relation of the above (c), but Mw/Mn was 3.8. Moreover, vinyl/vinylidene = it was 25 and the result of having performed visual observation of the press film of this polymer was x.

[0048] (Example 2 of a comparison)

(1) Set to (2) of the example 1 of a polymerization comparison of ethylene, and it is total pressure 10 kg-f/cm² The polymerization of ethylene was performed like (2) of the example 1 of a comparison for 1 hour except having changed. Consequently, 200g of ethylene polymers was obtained. MI of this polymer did not satisfy with 4.2g for 0.15g / 10 minutes, and, as for the consistency, 0.964 g/cm³ and MT did not satisfy the relation of the above (c), but Mw/Mn was 3.6. Moreover, vinyl/vinylidene = it was 12 and the result of having performed visual observation of the press film of this polymer was x.

[0049]

[Effect of the Invention] Although the ethylene system polymer of this invention has narrow molecular weight distribution, it is excellent in melting tension, and it is excellent in thermal stability, and industrially useful.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34819

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 F 10/02

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-280908

(22) 出願日 平成6年(1994)11月15日

(31) 優先権主張番号 特願平6-103817

(32) 優先日 平6(1994)5月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 菅 禎徳

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 上原 弓人

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 榎戸 信夫

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

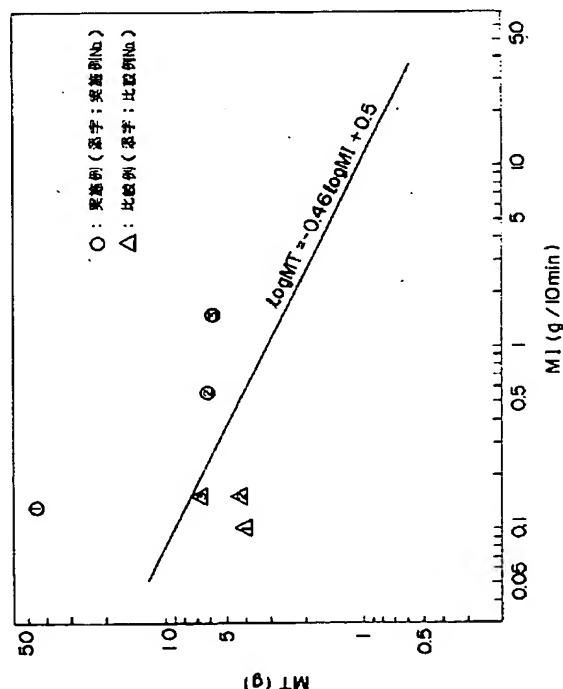
(54) 【発明の名称】 エチレン系重合体

(57) 【要約】

【構成】 エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体（以下、重合体と称する。）であって、(a) 190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックス (MI) が0.001ないし100g/10分の範囲にあり、(b) 密度が0.860～0.975g/cm³、(c) 190℃における熔融張力 (MT) とMIの関係が式

【数1】 $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$ を満たし、(d) GPCで測定したMw/Mnが2ないし4の範囲にあり、(e) 重合体の分子末端に存在するビニル基とビニリデン基との数の比（以下、ビニル/ビニリデンと称する）が10以下である、の各条件を満たすことを特徴とするエチレン系重合体。

【効果】 本発明のエチレン系重合体は分子量分布が狭いにもかかわらず熔融張力に優れ、かつ熱安定性に優れており、工業的に有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数30～20の α -オレフィンとの共重合体（以下、重合体と称する）であって、

（a）190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックス（MI）が0.001ないし100g/10分の範囲にあり、

（b）密度が0.860～0.975g/cm³であり、

（c）190℃における溶融張力（MT）とMIの関係が式

【数1】 $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$ を満たし、

（d）GPCで測定したMw/Mnが2ないし4の範囲にあり、かつ

（e）重合体の分子末端に存在するビニル基とビニリデン基との数の比（以下、ビニル/ビニリデンと称する）が1以下であることを特徴とするエチレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は分子量分布が狭いにもかかわらず溶融張力に優れ、かつ重合体の末端ビニル結合が少ないために成形加工時の熱安定性に優れたエチレン系重合体に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンは軽量で経済性に優れ、かつ溶融成形性に優れていることから、押出成形、ブロー成形、射出成形などの溶融成形によって容易に成形され、広く利用されている。しかし、これ

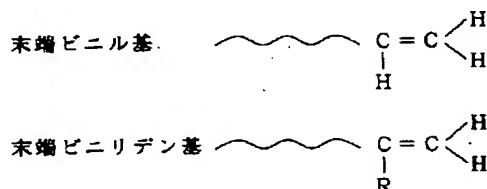
らポリオレフィンのうちでエチレン系重合体、特にチーグラ型重合触媒によって重合したエチレン系重合体は溶融成形性には優れているものの、特にブロー成形の分野においては溶融張力および溶融弾性が不足し、その結果成形時にドローダウンの現象が起り易い等の欠点があり、それらの改善が強く要望されている。従来、ポリオレフィンのかかる物性を改善しようとする試みが提案されている。例えば、ポリオレフィンの製造時における触媒や重合処方を改良してその分子量分布を広げることにより目的を達成しようとする方法、あるいはポリオレフィンを部分的に架橋させて同様の目的を達成しようとする方法などが試みられている。


【0003】一方、近年、メタロセン化合物とアルミノキサンを必須とする触媒系を用いることにより、分子量分布が狭いにもかかわらず溶融張力が改良されるという提案が特開平4-213306号公報等に開示されている。また、拘束幾何付加触媒（特開平3-163088号公報）により製造されるエチレン系重合体においても同様の現象が開示され、長鎖分岐の存在が示唆されている。この長鎖分岐の生成は、重合時に分子末端がビニル基であるエチレン系重合体が生成し、これがマクロモノマーとして再び重合するという機構が提案されている。

（Metcon'93 Proceedings, 111ページ）。しかし、このエチレン系重合体は末端ビニル基の含有量が多いために成形加工時の熱安定性に劣るという問題点を有している。ここで本発明における末端ビニル基及び末端ビニリデン基は次のような構造を有しているものである。

【0004】

【化1】



（：重合体鎖、Rは炭素数1以上の炭化水素基

であり重合体鎖であってもよい。）

【0005】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、分子量分布が狭いにもかかわらず溶融張力に優れ、かつ成形加工時の熱安定性に優れたエチレン系重合体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、末端ビニル基の含有量に関し鋭意検討した結果、分子量分布が狭く溶融張力に優れ、かつ成形加工時の熱安定性にも優れたエチレン系重合体を見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は下記（a）～（e）の各条件を満足することを特徴とするエチレン系重合体に関する。

【0007】（a）190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックス（MI）が0.001ないし100g/10分の範囲にあり、（b）密度が0.860～0.975g/cm³であり、（c）190℃における溶融張力（MT）とMIの関係が式

【0008】

【数2】 $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$

【0009】を満たし、（d）GPCで測定したMw/Mnが2ないし4の範囲にあり、かつ（e）重合体の分子末端に存在するビニル基とビニリデン基との数の比が1以下であることを特徴とするエチレン系重合体に存

する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明により製造されるエチレン系重合体は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3ないし20、好ましくは4ないし20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。炭素数3ないし20の α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが使用される。更にビニルシクロヘキサンあるいはスチレン及びその誘導体などのビニル化合物も使用することができる。また、必要に応じて1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ポリエンを少量、例えば10重量%以下、好ましくは5重量%以下含有する3元ランダム共重合体であってもよい。このようにして得られたエチレン系重合体のメルトインデックス(MI)は0.001ないし100g/10分、好ましくは0.005ないし70g/10分の範囲である。MIが0.001g/10分より低いと熔融時の流動性が不十分で成形品の表面肌荒れを引き起す。一方、MIが100g/10分を越えると成形品の強度が低下する。なお、MIはASTM D1238に準拠し、190℃、2.16kg荷重で測定した。

【0011】次に該重合体の密度は0.860ないし0.975g/cm³、好ましくは0.870ないし0.970g/cm³である。この密度はメルトインデックス測定時に得られるストランドを100℃で1時間熱処理し、さらに室温で1時間放冷した後に密度勾配管法で測定した。さらに本発明のエチレン系重合体の熔融張力(MT)とMIは次式の関係を満たす。

【0012】

$$\text{ビニル基 (ケ/1000個の炭素)} = 0.98 \times \frac{\Delta A_{910}}{t}$$

$$\text{ビニリデン基 (ケ/1000個の炭素)} = 0.91 \times \frac{\Delta A_{887}}{t}$$

【0016】ここで、 ΔA は吸光度、 t はフィルム厚(mm)である。本発明のエチレン系重合体で、より好ましいものは、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数4~20の α -オレフィンとのランダム共重合体であって、(a)190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックス(MI)が0.001ないし100g/10分の範囲にあり、(b)密度が0.860~0.975g/cm³であり、(c)190℃における熔融張力(MT)とMIの関係が式

【0017】

$$\text{【数5】 } \log MT > -0.46 \log MI + 0.5$$

$$\text{【数3】 } \log MT > -0.46 \log MI + 0.5$$

【0013】MTが低い時、例えば中空成形に用いた場合、ドローダウンが発生して成形品の肉厚が不均一であったり、吹きやぶれるといった問題が生じる。また、インフレーションフィルムを高速で成形する場合、バブルのちぎれ、あるいはゆれが生じるといった問題がある。なお、MTの測定は(株)インテスコ製のメルトテンションテスターを使用し、ノズル径2.095mm ϕ 、ノズル長8mm、流入角90°、190℃の温度で、押出速度0.716cc/分、引取り速度10m/分、エアギャップ40cmの条件で行なった。なお、上述したMI、MTの測定に際しては予めエチレン系重合体に2, 6-ジ-*t*-ブチルパラクレゾールを0.1重量部配合した。

【0014】また、本発明のエチレン系重合体の分子量分布はGPCで測定したMw/Mnが2ないし4、好ましくは2.5ないし4である。なお、GPCの測定はMillipore社製150C型の装置を使用し、溶媒にオルトジクロロベンゼンを用い、135℃で測定した。次に該エチレン系重合体の分子末端に存在するビニル基とビニリデン基の数の比(ビニル/ビニリデン)は11以下であり、好ましくは8以下である。末端ビニル基の含有量が多いと加熱成形時に架橋や重合体主鎖の切断が起りやすくなり、流動性低下による加工性の悪化やヤケ等による色づきといった問題が生じる。ビニル基とビニリデン基の定量はプレスフィルムを作製し、赤外吸収スペクトル(IR)を日本分光社製A-202型の装置を用いてビニル基は910cm⁻¹、ビニリデン基は887cm⁻¹のピークの吸光度より次式から算出される。

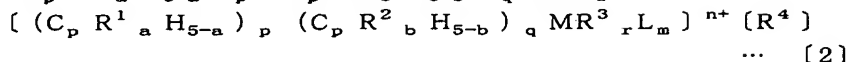
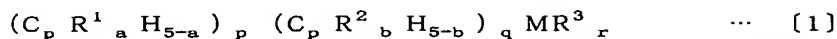
【0015】

【数4】

【0018】を満たし、(d)GPCで測定したMw/Mnが2.5ないし4の範囲にあり、かつ(e)重合体の分子末端に存在するビニル基とビニリデン基との数の比(以下、ビニル/ビニリデンと称する)が8以下であることを特徴とするエチレン系重合体である。

【0019】本発明におけるエチレン系重合体は、好ましくは、後述するような遷移金属化合物[A]と有機アルミニウム化合物[B]及び粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物[C]との接触生成物を含有する特定の触媒と前記オレフィンとを接触させて重合することにより製造できる。以下、その触媒について説明する。

遷移金属化合物〔A〕としては下記的一般式〔1〕もしくは〔2〕で表されるメタロセン系遷移金属化合物が好ましく挙げられる。



【0021】ここで、 $(C_p R^1_a H_{5-a})$ および $(C_p R^2_b H_{5-b})$ は、シクロペンタジエニル (C_p) 基の誘導体を示す。〔1〕、〔2〕式中 R^1 、 R^2 は炭素数1から20の置換されていてもよい炭化水素基、ハロ置換炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、酸素含有炭化水素基であり、各々同一でも異なってもよい。

【0022】具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、 p -トリル基、 o -トリル基、 m -トリル基等のアリール基、フルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロフェニル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロフェニル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、ブロモフェニル基、ヨードメチル基、ヨードエチル基、ヨードフェニル基等のハロ置換炭化水素基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等のケイ素含有炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、 p -トリルオキシ基、 m -トリルオキシ基、 o -トリルオキシ基等のアリールオキシ基等があげられる。これらのうち好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、トリメチルシリル基、メトキシ基、フェノキシ基等である。

【0023】また、 R^1 と R^2 は、互いに結合して架橋基を形成してもよい。具体的には、メチレン基、エチレン基のようなアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、フェニルメチリデン基、ジフェニルメチリデン基、のようなアルキリデン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジプロピルシリレン基、ジイソプロピルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルエチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、メチルイソプロピルシリレン基、メチル- t -ブチルシリレン基のようなケイ素含有架橋基、ジメチルゲルミレン基、ジエチルゲルミレン基、ジプロピルゲルミレン基、ジイソプロピルゲルミレン基、ジフェニルゲルミレン基、メチルエチルゲルミレン基、メチルフェニルゲルミレン基、メチルイソプロピルゲルミレン基、メチル- t -ブチルゲルミレン基のようなゲルマニウム含有架橋基等、アミノ基等、ホスフィニル基等があげられ

【0020】

【化2】

る。

【0024】さらに、複数ある R^1 どうし、または R^2 どうしで互いに結合して環を形成してもよい。具体的には、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基等が好ましくあげられ、これらは置換されていてもよい。 R^3 は炭素数1から20の置換されていてもよい炭化水素基、水素、ハロゲン、ケイ素含有炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、またはチオアルコキシ基、 $S(O)_s$ 、 R^5 、 OR^5 、 NR^5 、 SiR^5 、 $P(O)_u$ 、 R^5_s であり、 s は0、1、2または3であり、 t は0、1、2または3であり、 u は0、1、2または3であり、 R^5 は同一または異なってもよい水素、ハロゲン、ケイ素含有炭化水素基、ハロゲンを有していてもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基である。

【0025】具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、 p -トリル基、 o -トリル基、 m -トリル基等のアリール基、フルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロフェニル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロフェニル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、ブロモフェニル基、ヨードメチル基、ヨードエチル基、ヨードフェニル基等のハロ置換炭化水素基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等のケイ素含有炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ペンタメチルフェノキシ基、 p -トリルオキシ基、 m -トリルオキシ基、 o -トリルオキシ基等のアリールオキシ基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジイソプロピルアミド基、エチル- t -ブチルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基等のアミド基、メチルチオアルコキシ基、エチルチオアルコキシ基、プロピルチオアルコキシ基、ブチルチオアルコキシ基、 t -ブチルチオアルコキシ基、フェニルチオアルコキシ基等のチオアルコキシ基があげられる。これらのうち好ましくは水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、フェニル基、塩素等のハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ジメチルアミド基、メチルチオアルコキシ基があげら

れ、水素、メチル基、塩素が特に好ましい。

【0026】また R^3 は、 R^1 もしくは R^2 もしくはCpと結合していてもよく、このような配位子の具体例として、 $CpH_2(CH_2)_nO-$ ($1 \leq n \leq 5$)、 $CpMe_4(CH_2)_nO-$ ($1 \leq n \leq 5$)、 $CpH_4(Me_2Si)(t-Bu)N-$ 、 $CpMe_4(Me_2Si)(t-Bu)N-$ 等 (Cpはシクロペンタジエニル基、Meはメチル、Buはブチル基を示す) があげられる。さらに、 R^3 が相互に結合して二座配位子を形成してもよい。このような R^3 の具体例としては、 $-OCH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-O(o-C_6H_4)O-$ 等があげられる。

【0027】Mは周期律表第3、4、5、6族の原子であり、具体的には、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、アクチニウム、トリウム、プロトアクチニウム、ウラン、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンがあげられる。これらのうち、4族のチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが好ましく用いられる。また、これらは混合して用いてもよい。

【0028】Lは電気的に中性な配位子、mはその個数で通常0~4の整数を示し、具体的にはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、アセトニトリルのようなニトリル類、ジメチルホルムアミドのようなアミド類、トリメチルホスフィンのようなホスフィン類、トリメチルアミンのようなアミン類をあげることができる。好ましくはテトラヒドロフラン、トリメチルホスフィン、トリメチルアミンである。

【0029】 $[R^4]$ はカチオンを中和する1個または2個以上のアニオンであり、具体的には、テトラフェニルボレート、テトラ(p-トリル)ボレート、カルバドデカボレート、ジカルバウンデカボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフオスフェート等をあげることができる。好ましくは、テトラフェニルボレート、テトラ(p-トリル)ボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフオスフェートである。a、bは0~5の整数である。また、p、q、rはそれぞれ、Mの価数をVとした時に、メタロセン系遷移金属化合物が式【1】の場合には、 $p+q+r=V$ を満たすゼロまたは正の整数であり、メタロセン系遷移金属化合物が式

【2】の場合には、 $p+q+r=V-n$ を満たす正の整数である。通常p、qは0~3の整数で、好ましくは0又は1である。rは0~3の整数で好ましくは1又は2である。

【0030】上述のメタロセン系遷移金属化合物は、具

体的には、ジルコニウムを例にとれば、式【1】に相当するものとしては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド等である。

【0031】また、一般式【2】に相当するものとしては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(クロライド)(テトラフェニルボレート)テトラヒドロフラン錯体、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウム(クロライド)(テトラフェニルボレート)テトラヒドロフラン錯体、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウム(クロライド)(テトラフェニルボレート)テトラヒドロフラン錯体、ジメチルシリル-ビス(インデニル)ジルコニウム(クロライド)(テトラフェニルボレート)テトラヒドロフラン錯体等である。また、チタニウム化合物、ハフニウム化合物等の他の第3、4、5、6族金属化合物についても、上記と同様の化合物が挙げられる。更に、これら化合物の混合物を用いても良い。

【0032】有機アルミニウム化合物[B]としては通常、公知の有機アルミニウム化合物、例えばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノハロゲン化物、アルキルアルミニウムジハロゲン化物等を用いることができる。好ましくはトリアルキルアルミニウムである。本発明のエチレン系重合体を製造するのに使用する触媒は、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物[C]を用いて調製される。ここで、粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。大部分の粘土はイオン交換性層状化合物である。また、これら粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は天然産のものに限らず、人工合成物であってよい。

【0033】粘土、粘土鉱物の具体例としてはアロフェン等のアロフェン族、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、バーミキュライト等のバーミキュライト鉱物、イライ

ト、セリサイト、海緑石等の雲母鉱物、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシングル石、パイロフィライト、リョクデイ石群等が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。〔B〕成分の具体例のうち好ましくはディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリンタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、バーミキュライト等のバーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母鉱物があげられ、特に好ましくはモンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等のスメクタイトがあげられる。

【0034】イオン交換性層状化合物は、六方最密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。イオン交換性層状化合物の具体例としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の多価金属の結晶性酸性塩があげられる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、化学処理を施すことも好ましい。

【0035】上述した遷移金属化合物〔A〕と有機アルミニウム化合物〔B〕及び粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を接触させて触媒とする。その接触方法は特に限定されないが、以下のような接触順序で接触させることができる。

- ①〔A〕成分と〔B〕成分を接触させた後に〔C〕成分を添加する。
- ②〔A〕成分と〔C〕成分を接触させた後に〔B〕成分を添加する。
- ③〔B〕成分と〔C〕成分を接触させた後に〔A〕成分を添加する。

【0036】触媒各成分の接触に際し、または接触の後にポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させ、あるいは接触させてもよい。接触は窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行なってもよい。接触温度は、 -20°C ～溶媒の沸点の間で行ない、特に室温から溶媒の沸点の間で行なうのが好ましい。

【0037】触媒各成分の使用量は、〔C〕成分1gあたり〔A〕成分が $0.0001\sim 10\text{mmol}$ 、好ましくは $0.001\sim 1\text{mmol}$ であり、〔B〕成分が $0.1\sim 10000\text{mmol}$ 、好ましくは $0.1\sim 100\text{mmol}$ である。また、〔A〕成分中の遷移金属と

〔B〕成分中のアルミニウムの原子比が $1:0.01\sim 1000000$ 、好ましくは $1:0.1\sim 100000$ である。このようにして得られた触媒は洗浄せずに用いてもよく、また洗浄した後に用いてもよい。また、必要に応じて新たに〔B〕成分を組合わせて用いてもよい。

この際に用いられる〔B〕成分の量は、〔A〕成分中の遷移金属に対する〔B〕成分中のアルミニウムの原子比で $1:0\sim 10000$ になるように選ばれる。

【0038】次にオレフィンを重合させてエチレン系重合体を製造する方法は、通常のスラリー重合法のほか、溶液重合法、或いは気相重合法も採用することができる。また、連続重合、回分式重合によっても行なうことができる。スラリー重合の場合の溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン、液化 α -オレフィン等が用いられる。重合温度は $-50^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ であり、圧力は特に制限はないが、好ましくは常圧～約 $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲である。また、重合系内に分子量調節剤として水素等を存在させてもよい。

【0039】

【実施例】次に実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これら実施例によって制約を受けるものではない。なお、実施例においてエチレン系重合体の熱安定性の程度は下記のようにして作製したフィルムのゲル発生や色づきを目視観察することにより判定した。重合により得られた重合体粉末に添加剤としてイルガノックス1076（チバガイギー社製）を 0.1 重量%、イルガフォスPEPQを 0.07 重量%、ステアリン酸カルシウムを 0.1 重量%添加し、内径 20mm の単軸押出機を用いて 190°C で混練を行なった。次いで、 190°C でプレス成形した厚さ 0.5mm のフィルムを目視観察し、ゲルの発生や色づきが見られるものは×、見られないものは○とした。

【0040】（実施例1）

（1）粘土鉱物の化学処理

市販のモンモリロナイト 50g を振動ボールミルによって粉碎し、 3% の塩酸水溶液 350ml 中に分散させ 90°C で2時間攪拌し、脱塩水で洗浄した後、乾燥した。

【0041】（2）触媒成分の合成

500ml の4つ口フラスコに（1）で化学処理したモンモリロナイトを 9.98g 、トルエンを 47ml 入れ、 70°C に昇温し、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液（ $3.74\text{mmol}/\text{ml}$ ） 15.4ml を20分間で滴下して加えた。その後 70°C で1時間攪拌を続けた。上澄み液を抜き出しフラスコ中に残った固体成分をトルエンで洗浄した。これにトルエンを加えスラリーとした後、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム

ジクロライドのトルエン溶液 ($33.8 \mu\text{mol}/\text{ml}$) を 23.6 ml 加え、室温で1時間攪拌した。この上澄み液を抜き出し、残った固体成分をトルエンで洗浄した。

【0042】 (3) エチレン重合

2リットルオートクレーブ中にノルマルヘキサン1リットル、トリエチルアルミニウム 0.15 mmol 、

(2) で得られた触媒成分を 70.0 mg 仕込んだ。このオートクレーブを 90°C に昇温した後、エチレンを導入して全圧を $10 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ に保ち、攪拌を続けて3時間重合を行なった。重合はエタノール 10 ml を加えることにより停止させた。得られたエチレン重合体は 102 g であった。この重合体のMIは $0.13 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度は $0.967 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、MTは 45 g であった。また M_w/M_n は 2.5 であり、ビニル/ビニリデン = 6.7 であった。この重合体のプレスフィルムを作製し、目視観察を行なった結果は○であった。

【0043】 (実施例2)

(1) エチレン-ブテン共重合

2リットルオートクレーブ中にノルマルヘキサン 740 ml 、トリエチルアルミニウム 0.15 mmol 、実施例1の(2)で得られた触媒成分を 80.0 mg 仕込んだ。このオートクレーブに1-ブテン 160 ml を加え、 70°C に昇温した後、エチレンを導入して全圧を $25.5 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ に保ち、攪拌を続けて1時間重合を行なった。重合はエタノール 10 ml を加えることにより停止させた。得られたエチレン-ブテン共重合体は 147 g であった。この重合体のMIは $0.56 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度は $0.921 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、MTは 6.2 g であった。また M_w/M_n は 2.8 であり、ビニル/ビニリデン = 2.1 であった。この重合体のプレスフィルムの目視観察を行なった結果は○であった。

【0044】 (実施例3)

(1) 触媒成分の合成

500 ml の4つ口フラスコに実施例(1)で化学処理したモンモリロナイトを 9.98 g 、トルエンを 47 ml 入れ、 70°C に昇温し、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 ($3.74 \text{ mmol}/\text{ml}$) 15.4 ml を20分間で滴下して加えた。その後 70°C で1時間攪拌を続けた。上澄み液を抜き出しフラスコ中に残った固体成分をトルエンで洗浄した。これにトルエンを加えスラリーとした後、エチレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 ($14.4 \mu\text{mol}/\text{ml}$) を 25.0 ml 加え、室温で1時間攪拌した。この上澄み液を抜き出し、残った固体成分をトルエンで洗浄した。

【0045】 (2) エチレン-ブテン共重合

2リットルオートクレーブ中にノルマルヘキサン 970 ml 、トリエチルアルミニウム 0.15 ml 、(1)で

得られた触媒成分 40.0 mg 仕込んだ。このオートクレーブに1-ブテン 30 ml を加え、 60°C に昇温した後、エチレンを導入して全圧を $25 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ に保ち、攪拌を続けて1時間重合を行なった。得られたエチレン-ブテン共重合体は 128 g であった。この重合体のMIは $1.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度は $0.932 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、MTは 5.9 g であった。また、 M_w/M_n は 2.9 であり、ビニル/ビニリデン = 0.27 であった。この重合体のプレスフィルムの目視観察を行なった結果は○であった。

【0046】 (比較例1)

(1) 触媒の合成

$3.0 \mu\text{mol}$ のエチレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドを室温で 15 ml のトルエンに溶解させ、窒素雰囲気下、メチルアルミノキサン (分子量 1232 ; 東ソー・アクト社製) を Al 原子換算で 3 mmol のトルエン溶液と室温で30分間予備接触させた。

【0047】 (2) エチレンの重合

2リットルオートクレーブ中にノルマルヘキサン1リットル、(1)で調製した触媒全量を仕込んだ。このオートクレーブを 90°C に昇温した後、エチレンを導入して全圧を $5 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ に保ち、攪拌を続けて2時間重合を行なった。重合はエタノール 10 ml を加えることにより停止させた。得られたエチレン重合体は 142 g であった。この重合体のMIは $0.10 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度は $0.962 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、MTは 4.0 g で前記

(c) の関係を満足せず、 M_w/M_n は 3.8 であった。またビニル/ビニリデン = 25 であり、この重合体のプレスフィルムの目視観察を行なった結果は×であった。

【0048】 (比較例2)

(1) エチレンの重合

比較例1の(2)において全圧を $10 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ に変えた以外は比較例1の(2)と同様にしてエチレンの重合を1時間行なった。その結果、エチレン重合体が 200 g 得られた。この重合体のMIは $0.15 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度は $0.964 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、MTは 4.2 g で前記(c)の関係を満足せず、 M_w/M_n は 3.6 であった。また、ビニル/ビニリデン = 12 であり、この重合体のプレスフィルムの目視観察を行なった結果は×であった。

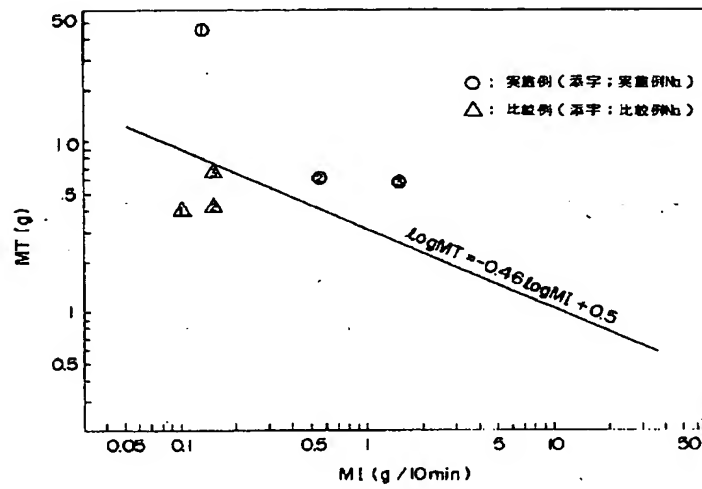
【0049】

【発明の効果】本発明のエチレン系重合体は分子量分布が狭いにもかかわらず熔融張力に優れ、かつ熱安定性に優れており、工業的に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例及び比較例に用いたエチレン系重合体のMIとMTの関係を示す図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 磯部 英二
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 石浜 由之
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内